

EUROPEAN PATENT OFFICE

AR

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08259360
PUBLICATION DATE : 08-10-96

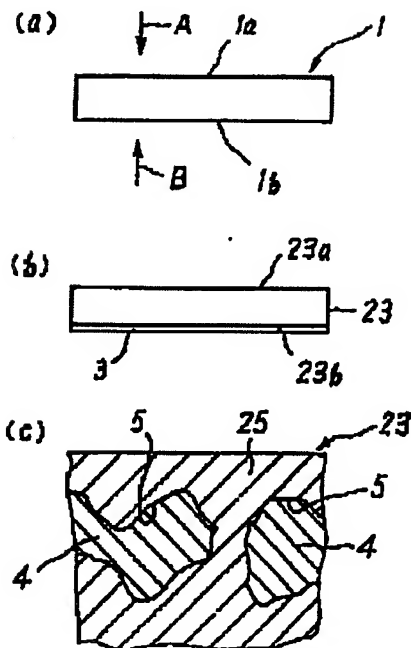
APPLICATION DATE : 24-03-95
APPLICATION NUMBER : 07065884

APPLICANT : NGK INSULATORS LTD;

INVENTOR : NAMEKAWA MASAHIKO;

INT.CL. : C04B 41/87 H01M 8/12

TITLE : COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION



ABSTRACT : **PURPOSE:** To obtain a composite material capable of properly selecting and using characteristics of different kinds of ceramic materials by using a substrate composed of a porous ceramic material in combination with a specific matrix.

CONSTITUTION: This composite material 23 is composed of a substrate 1 made of a porous ceramic material (e.g. a porous substrate made of lanthanum calcium manganite) and a dense matrix 4 (e.g. $\text{LaCr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$) filled in the pores 5 of the substrate 1. The difference between the average linear thermal expansion coefficient of the substrate 1 and that of the dense matrix 4 is preferably $\geq 0.05 \times 10^{-6}/\text{K}$ and $\leq 0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$. The composite material 23 is produced by supplying an oxidizing gas A to a side of the substrate 1 made of a porous ceramic material and a gas B of a metallic compound (e.g. LaBr_3 , CrBr_3 and MgBr_2) to form the dense matrix to another side of the substrate and reacting both gaseous components in the pore 5 of the substrate 1 to form the dense matrix 4.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259360

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/87			C 0 4 B 41/87	A
H 0 1 M 8/12			H 0 1 M 8/12	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-65884

(22) 出願日 平成7年(1995)3月24日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 山田 裕丈

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 滑川 政彦

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

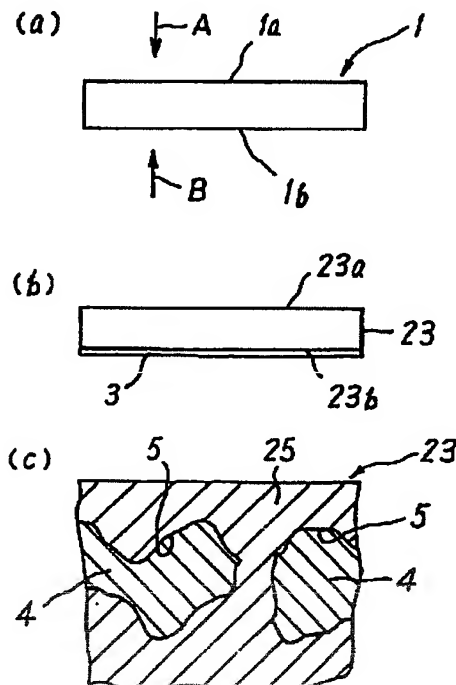
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 異種のセラミックス材料の各特性を適宜に選択し、引き出すことができるような、新たな複合材料を提供する。

【構成】 多孔質セラミックスからなる基体1の一方の側に矢印Aのように酸性性ガスを供給し、基体1の他方の側に、緻密質マトリックスの原料となる金属化合物のガスを矢印Bのように供給する。基体1の気孔5内で酸性性ガスと金属化合物のガスを反応させることによって、基体1の気孔5内に緻密質マトリックス4を生成させ、充填する。好ましくは、基体1の平均線熱膨張率と緻密質マトリックス4の平均線熱膨張率との差が $0.05 \times 10^{-5}/K$ 以上、 $0.5 \times 10^{-5}/K$ 以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔質セラミックスからなる基体と、この基体の気孔内に充填された緻密質マトリックスとからなることを特徴とする、複合材料。

【請求項2】前記基体の平均線熱膨張率と前記緻密質マトリックスの平均線熱膨張率との差が $0.05 \times 10^{-6}/K$ 以上、 $0.5 \times 10^{-6}/K$ 以下であることを特徴とする、請求項1記載の複合材料。

【請求項3】前記複合材料の電気伝導度が前記基体単体の電気伝導度よりも大きいことを特徴とする、請求項1記載の複合材料。

【請求項4】前記複合材料の電気伝導度が前記緻密質マトリックス単体の電気伝導度よりも大きいことを特徴とする、請求項1記載の複合材料。

【請求項5】前記多孔質セラミックスと前記緻密質マトリックスとの少なくとも一方が耐還元性を備えていることを特徴とする、請求項1記載の複合材料。

【請求項6】前記緻密質マトリックスが耐還元性を備えており、この緻密質マトリックスの材質からなる緻密質膜が前記複合材料の表面に形成されていることを特徴とする、請求項5記載の複合材料。

【請求項7】前記多孔質セラミックスが耐酸化性および耐熱性を備えた材質からなり、前記緻密質マトリックスが耐酸化性、耐熱性および耐還元性を備えた材質からなることを特徴とする、請求項5記載の複合材料。

【請求項8】前記複合材料が固体電解質型燃料電池の電気接続部材であることを特徴とする、請求項1記載の複合材料。

【請求項9】多孔質セラミックスからなる基体の一方の側に酸化性ガスを供給し、前記基体の他方の側に、緻密質マトリックスの原料となる金属化合物のガスを供給し、前記基体の気孔内で前記酸化性ガスと前記金属化合物のガスとを反応させることによってこの基体の気孔内に前記緻密質マトリックスを生成させることを特徴とする、複合材料の製造方法。

【請求項10】多孔質セラミックスからなる基体の一方の側に酸化性ガスを供給し、前記基体の他方の側に前記緻密質マトリックスの原料となる金属化合物のガスを供給し、前記基体の気孔内に前記緻密質マトリックスを生成させた後に、前記基体の前記他方の側の表面に前記緻密質マトリックスの材質からなる緻密質膜を形成することを特徴とする、請求項9記載の複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池等において特に好適に使用できる複合材料およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池(SOFC)は、 $1000^{\circ}C$ の高温で作動するため電極反応が極めて活

発で、高価な白金などの貴金属触媒を全く必要とせず、分極が小さく、出力電圧も比較的高いため、エネルギー変換効率が他の燃料電池に比べて著しく高い。更に、構造材は全て固体から構成されるため、安定かつ長寿命である。SOFCの開発事業においては、高温で安定な材料の探索が重要である。空気電極の材料としては、ランタンストロンチウムマンガナイト、ランタンカルシウムマンガナイト等が知られている。

【0003】また、単電池同士を相互に接続するための電気的接続部材が必要であり、これは、いわゆる円筒型の単電池の場合にはインターコネクター(電気的相互接続部材)と呼ばれており、平板型の単電池の場合には、セパレータ(燃料ガスと酸化性ガスとを分離する部材)と呼ばれている。この電気接続部材は、固体電解質型燃料電池の作動温度(通常 $1000^{\circ}C$ 程度に達する)で、酸化性ガスおよび燃料ガス(還元性ガス)の双方に対して曝露されるため、耐熱性、高温での耐酸化性、耐還元性が要求されており、かつ酸化性ガスと還元性ガスとが混合しないように、緻密質でなければならない。電気接続部材の材質としては、ニッケルクロム合金が知られているが、固体電解質膜の材質、特にイットリア安定化ジルコニアとの間で、平均線熱膨張率がかなり相違している。また、セラミックスとしては、これまでにランタンクロマイト($LaCrO_3$)が知られている。しかし、ランタンクロマイトは、特に還元性ガスに曝露される側において、電気伝導度が低い点が弱点である。

【0004】そこで、ランタンクロマイトからなる層を還元性ガス側に配置し、ニッケルクロム合金からなる層を酸化性ガス側に配置し、両者を接合することも提案されている。しかし、やはりランタンクロマイトに存在する上記の問題点自体は解決されない。即ち、ランタンクロマイトの耐還元性を保持しつつ、その電気伝導度を向上させることはできなかった。

【0005】セラミックスの複合材料としては、例えば、セラミックスの強度を向上させる目的で、緻密質マトリックス内に例えばセラミックスファイバー、ウイスキー等の補強材を含有させることによって、緻密質マトリックスの強度を向上させる方法が知られている。しかし、上記のようなケースでは、こうした方法は適用できない。また、異種のセラミックスを粉末原料の段階で混合したり、セラミックスの原料粉末中に各種の少量の金属元素を含有させることによって、その各種特性を調整することも通常であり、ランタンクロマイトの場合にも各種の金属元素酸化物の粉末を添加することが行われているが、必ずしも十分な特性は得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、異種のセラミックス材料の各特性を適宜に選択し、引き出すことができるような、新たな複合材料を提供することであり、また、異種のセラミックス材料を複合化させるた

めの新たな製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、多孔質セラミックスからなる基体と、この基体の気孔内に充填された緻密質マトリックスとからなることを特徴とする、複合材料に係るものである。

【0008】また、本発明は、多孔質セラミックスからなる基体の一方の側に酸化性ガスを供給し、基体の他方の側に、緻密質マトリックスの原料となる金属化合物のガスを供給し、基体の気孔内で酸化性ガスと金属化合物のガスとを反応させることによってこの基体の気孔内に緻密質マトリックスを生成させることを特徴とする、複合材料の製造方法に係るものである。

【0009】

【作用】本発明者は主として前述のランタンクロマイトの耐還元性を維持しつつ、その電気伝導度を向上させるという研究を行っていたが、この過程で、セラミックス材料の複合化に関する研究を行った。この結果、まずセラミックスの多孔質焼結体を製造し、次いでこの多孔質焼結体の開気孔の内部に、電気化学的気相成長法 (Electrochemical Vapor Deposition Method) によって緻密質マトリックスを生成させ、この緻密質マトリックスを気孔内に充填することに成功した。

【0010】こうして得られた複合材料の各種特性を調査してみた結果、多孔質焼結体の材質と、緻密質マトリックスの材質とがそれぞれ有する各特性を備え、かつ機械的強度が良好な、新たな複合材料であることが判明した。

【0011】例えば、本発明者は、ランタンカルシウムマンガナイトやランタンストロンチウムマンガナイトの多孔質焼結体からなる基体の気孔の内部に、ランタンクロマイトの緻密質マトリックスを生成させたが、これによって、基体の強度が著しく向上し、かつその複合材料の電気伝導度も、多孔質焼結体単体や緻密質のランタンクロマイト単体よりも、著しく向上することが判明した。更に、複合材料が高温領域で還元性ガスに対して耐久性を備えていることも判明した。

【0012】

【実施例】本発明の複合材料は、基体単体よりも高い室温強度を備えているが、特に、基体の平均線熱膨張率と緻密質マトリックスの平均線熱膨張率との差が $0.05 \times 10^{-6}/K$ 以上、 $0.5 \times 10^{-6}/K$ 以下である場合に、もっとも複合材料の室温強度を高くできることが判明してきた。この理由は、次のように考えられる。

【0013】電気化学的気相成長法等によって、基体の気孔の内部に緻密質マトリックスを生成させる際には、かなりの高温となり、この段階では緻密質マトリックスと基体との間には応力は加わらない。しかし、この後複合材料の温度を降下させる段階では、緻密質マトリックスと基体との平均線熱膨張率の差に応じて、両者の間に

応力が発生する。両者の平均線熱膨張率の差が大きいと、両者の間の残留応力が大きくなり、これによって室温強度に低下が見られた。このため、両者の平均線熱膨張率の差を $0.5 \times 10^{-6}/K$ 以下とすることが好ましい。

【0014】しかし、意外なことに、両者の平均線熱膨張率をほぼ完全にマッチングさせると、かえって複合材料の室温強度が低下してくることが判明した。この理由は明白ではないが、前記の温度降下の過程で、基体とマトリックスとの間にある程度の平均線熱膨張率差が存在していると、基体またはマトリックスの方に圧縮応力が加わるが、この圧縮応力によって、クラック発生初期段階でクラックの伝搬が抑制されるものと考えられる。

【0015】このため、基体とマトリックスとの間の平均線熱膨張率差を、 $0.05 \times 10^{-6}/K$ 以上とすることが好ましい。更には、両者の差を $0.2 \sim 0.4 \times 10^{-6}/K$ とすることが特に好ましい。

【0016】また、本発明によれば、複合材料の電気伝導度を、基体単体の電気伝導度よりも大きくすることが

できる。

【0017】また、複合材料の電気伝導度を、緻密質マトリックス単体の電気伝導度よりも大きくすることができる。こうした特性は、後述する固体電解質型燃料電池の電気接続部材の他、核融合炉、MHD発電の電極等、耐食性を必要とする電気伝導部品に対して本発明の複合材料を適用する場合に、特に重要である。

【0018】更には、多孔質セラミックスと緻密質マトリックスとの少なくとも一方を、特定の耐久性を備える材質から選択することによって、複合材料に対しても相当に高度の耐久性を付与することができる。このように、本発明によれば、基体と緻密質マトリックスとの一方が特定の耐久性を備えていれば、複合材料においてもその効果がかなり保持されている。

【0019】こうした耐久性としては、特に耐酸化性、耐還元性、酸に対する耐食性、ハロゲン系腐食性ガスに対する耐食性を例示できる。

【0020】本発明においては、更に、緻密質マトリックスとして耐還元性の材質を使用すると共に、この緻密質マトリックスの材質からなる緻密質膜を、複合材料の表面に形成することもできる。これによって、基体を構成する多孔質セラミックスが、還元性ガスに対してさらされないの、複合材料の耐還元性を、より一層向上させることができる。

【0021】ここで、多孔質セラミックスを、耐酸化性および耐熱性を備えた材質によって形成することができる。こうした材質としては、後述するようなランタンマンガナイト系複合酸化物の他、 $NaCl$ 型酸化物、コランダム型酸化物、ルチル型酸化物、 ReO_3 型酸化物、タングステンブロンズ型酸化物、 K_2NiF_6 型酸化物、パイロクロア型酸化物、スピネル型酸化物、 Mx

V、O：型酸化物を例示することができる。また、この場合に、緻密質マトリックスを、耐酸化性、耐熱性および耐還元性を備えた材質によって形成することができる。こうした材質としては、ランタンクロマイトの他、ジルコニア（Ca、Y、Sc等で安定化したものも含む）を例示することができる。この複合材料によれば、耐熱性に加えて、耐酸化性と耐還元性との双方を備え、しかも基体の電気伝導性をも備えた複合材料を提供することができる。

【0022】また、本発明の複合材料は、特に固体電解質型燃料電池の電気接続部材として好適である。ただし、この用途においては、基体および緻密質マトリックスの双方に電気伝導性と耐熱性が必要であり、緻密質マトリックスと基体との一方に少なくとも耐還元性が必要であり、他方に少なくとも耐酸化性が必要である。

【0023】また、本発明の複合材料を製造するための好適な方法としては、まず多孔質セラミックスを製造する。そして、多孔質セラミックスからなる基体の一方の側に酸化性ガスを供給し、基体の他方の側に、緻密質マトリックスの原料となる金属化合物のガスを供給し、基体の気孔内で酸化性ガスと金属化合物のガスとを反応させることによって、基体の気孔内に緻密質マトリックスを生成させる。このマトリックス生成反応は、基本的に電気化学的気相成長反応によって進行する。

【0024】この際、基体の一方の側に酸化性ガスを供給し、基体の他方の側にハロゲン化金属のガスを供給し、基体の気孔内に緻密質マトリックスを生成させた後に、基体の他方の側の表面に緻密質マトリックスの材質からなる緻密質膜を形成することができる。この基体の表面におけるマトリックスの生成も、基本的に電気化学的気相成長反応によって進行する。

【0025】基体を構成する好ましい複合酸化物の組成について、説明する。この複合酸化物のBサイトが、少なくともマンガンによって占められている。複合酸化物のAサイトが、セリウムを除く希土類元素、及びイットリウムからなる群より選ばれた一種以上の金属元素（好ましくはランタン）と、カルシウム及びストロンチウムからなる群より選ばれた1種以上の金属元素とによって、占められている。この組成において、更に、アルミニウム、コバルト、銅、マグネシウム、クロム、ニッケル、鉄、チタン及び亜鉛からなる群より選ばれた一種以上の金属原子によって、複合酸化物のBサイトのマンガン原子の一部を置換することができる。

【0026】基体の気孔率は、20～70%とすることが好ましい。これが20%未満であると、緻密質マトリックスを形成することが困難であり、これが70%を越えると、基体自体の複合材料に対する寄与が乏しくなり、またやはり複合材料の形成が困難になる。こうした観点から、25～60%とすることが更に好ましい。

【0027】また、本発明の複合材料は、前記した製造

方法以外に、前記の基体にCVI法（化学気相浸透法）を適用することによって、製造することも考えられる。

【0028】緻密質マトリックスを構成する好ましい複合酸化物の組成について、説明する。この複合酸化物のBサイトが、少なくともクロムによって占められている。複合酸化物のAサイトが、セリウムを除く希土類元素、及びイットリウムからなる群より選ばれた一種以上の金属元素（好ましくはランタン）と、カルシウム及びストロンチウムからなる群より選ばれた1種以上の金属元素とによって、占められている。この組成において、更に、アルミニウム、コバルト、銅、マグネシウム、ニッケル、鉄、チタン及び亜鉛からなる群より選ばれた一種以上の金属原子によって、複合酸化物のBサイトのマンガン原子の一部を置換することができる。

【0029】本発明の複合材料を、固体電解質型燃料電池の電気接続部材として使用する場合には、複合材料の熱膨張率を、固体電解質膜や燃料電極膜などの熱膨張率に近くしなければならない。

【0030】そして、この固体電解質膜がイットリア安定化ジルコニアである場合には、 $25^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の間の平均線熱膨張率が $10.5 \times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$ であることが知られている。この場合には、複合材料の平均線熱膨張率を $9.02 \times 10^{-6}/\text{K} \sim 11.8 \times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$ とすることが好ましく、 $10.2 \times 10^{-6}/\text{K} \sim 10.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ とすることが一層好ましい。即ち、これによって、複合材料からなる電気接続部材と固体電解質膜との間の熱膨張差に起因するクラックの発生は、防止することができる。

【0031】本発明の複合材料を固体電解質型燃料電池の電気接続部材として使用する場合には、単電池の形態や単電池のスタックの構成は、特に限定されない。即ち、単電池の形状は、両端が開いた円筒形状、一端が開口し、他端が閉塞された有底円筒形状、平板形状の他、種々の異形のものを使用できる。また、電気接続部材としては、いわゆるインターコネクター、セパレータの他、酸化性ガスと還元性ガスとに対して曝露される種々の導電体を含む。

【0032】以下、適当に図面を参照しつつ、本発明を更に詳細に説明する。図1(a)は、平板形状の多孔質焼結体1を示す正面図である。この多孔質焼結体1に対して、例えば後述するような気相成長装置を使用することによって、所定の反応ガスを供給する。例えば、多孔質焼結体1の一方の側の表面1aに向かって、矢印Aのように酸化性ガスを供給し、多孔質焼結体1の他方の側の表面1bに向かって、緻密質マトリックスの原料となるハロゲン化金属のガスを矢印Bのように供給する。

【0033】そして、本実施例では、多孔質焼結体1の気孔内に緻密質マトリックスを生成させる。この結果、図1(b)に示すように、基体の気孔の内部に緻密質マトリックスが充填された複合材料23を製造できる。本

実施例では、更に、複合材料23の他方の表面23b上でも電気化学的反応を進行させ、緻密質膜3を形成する。複合材料23の一方の表面23a上には、このような緻密質膜は形成されない。この複合材料23の内部においては、図1(c)に模式的断面図として示すように、基体25の気孔5の内部に緻密質マトリックス4が充填され、一体化されている。

【0034】また、本発明の製造方法においては、次に示すような製造方法を採用することができる。即ち、多孔質焼結体1の気孔内に緻密質マトリックスを生成させる。この際には、図2(a)に示すように、積層品24の一方の表面24aから他方の表面24bへと向かって、順次にマトリックスが生成する。ここで、マトリックス用の金属化合物のガスの供給を途中で停止すると、図2(a)において、表面24a側の方には複合材料からなる層26が生成するが、表面24b側の方には、多孔質焼結体からなる層27が残留する。ただし、一点鎖線Gは、層26と27との境界を示す。

【0035】こうした製造方法によって、複合材料からなる層と、多孔質焼結体からなる層との積層品を製造することができる。

【0036】また、次に示す製造方法を採用することができる。即ち、多孔質焼結体1の気孔内に緻密質マトリックスを生成させる際には、金属化合物のガスの圧力を、酸化性ガスの圧力よりも大きくし、この圧力差によって金属化合物のガスを多孔質焼結体内に流通させる。この際、この圧力差を低く設定すると、金属化合物のガスは、多孔質焼結体1の一方の表面1aまではほとんど到達せず、多孔質焼結体の中、例えば中央部までしか到達しないことになる。この結果、表面1a側ではマトリックスの生成反応が起こらず、多孔質焼結体の中央部から他方の表面1b側へと向かって順次マトリックス生成反応が進行することになる。

【0037】この結果、図2(b)に示すように、平板形状の積層品28において、その一方の表面28a上には緻密質膜は存在しておらず、表面28a側の方から積層品の中央部へと向かって、多孔質焼結体からなる層29が残留する。また、積層品の中央部から他方の表面28bへと向かって、本発明の複合材料からなる層30が生成し、更に他方の表面28b上には緻密質膜3が生成する。ただし、一点鎖線Hは、層29と30との境界を示す。

【0038】本発明の複合材料を、固体電解質型燃料電池の電気的相互接続部材(インターコネクタ)として使用した実施例について、図3を参照しつつ説明する。図3(a)は、いわゆる有底円筒形状の単電池の支持体6を示す正面図である。この支持体6は、本実施例では自己支持型のものである。支持体6の表面に、その長さ方向に向かって直線的に延びるように、細長いインターコネクタ7が形成されている。

【0039】図3(b)に示すように、支持体6の表面6a上には固体電解質膜8および燃料電極膜9が順次形成されている。図3(b)において、図面の上側では、固体電解質膜8が形成されていない領域があり、この領域内で支持体6の表面6a上にインターコネクタ7が形成されている。インターコネクタ7と固体電解質膜8とは、互いに密着している。

【0040】インターコネクタ7を形成するためには、前述した方法によってインターコネクタ材料を製造し、これを支持体6上に接合することができる。また、支持体6は、空気電極材料からなる多孔質セラミックスであるので、支持体6を製造した後に、この支持体6のうち、インターコネクタの形成領域を除いてマスクし、前述したような方法に従い、支持体6の内側に酸化性ガスを供給し、支持体6の外側に金属化合物のガスを供給する。この際、酸化性ガスの圧力を金属化合物のガスの圧力よりも僅かに高くすることによって、支持体6の外側表面付近のみに本発明の複合材料を生成させ、この複合材料をインターコネクタとして使用することができる。

【0041】固体電解質膜としては、イットリア安定化ジルコニア膜が好ましいが、他の材質も使用できる。燃料電極膜は、ニッケル-ジルコニアサーメット、コバルト-ジルコニアサーメット等によって形成することができる。また、支持体6は、空気電極としても機能するが、空気電極はランタンカルシウムクロマイト、ランタンストロンチウムクロマイト等によって形成することができるが、更に一般的には、前述した基体の材質として例示したペロブスカイト系複合酸化物を使用することができる。

【0042】また、図3(c)に示す実施例では、支持体31の表面31a上に、固体電解質膜8および燃料電極膜9が順次形成されている。ただし、支持体31のうち大部分は、前述したような空気電極材料からなる空気電極部10であるが、図3(c)において図面の上側では、本発明の複合材料からなるインターコネクタ11が形成されており、空気電極部10とインターコネクタ11とが連続している。即ち、支持体31は、空気電極部10とインターコネクタ11とからなっている。空気電極部10上に固体電解質膜8、燃料電極膜9が形成されており、固体電解質膜8の末端部分がインターコネクタ11の端部に対して密着している。

【0043】ここで、図3(b)に示すような単電池は公知であるが、このような形態の単電池においては、空気電極材料からなる支持体6上のうち、インターコネクタ7が形成されている領域は、発電に対しては寄与せず、単に電気的接続に対して寄与している。しかし、空気電極材料上に直接にインターコネクタ7を形成すると、空気電極材料の内部およびインターコネクタの内部における電気抵抗と、更に両者の界面における電気抵

抗とによって、電圧の損失が発生する。

【0044】これに対して、図3(c)に示すように、空気電極部とインターコネクターとを一体化することによって単電池の支持体を構成した場合には、前記した界面における電気抵抗が非常に低く、また空気電極6とインターコネクター7との両者における内部抵抗の総和よりも、インターコネクター11における内部抵抗の方が小さい。従って、本発明において、空気電極部とインターコネクターとを連続的に一体に形成することによって、単電池の内部抵抗を一層減少させることができる。こうした支持体の形状は、むしろ、平板形状とすることもできる。

【0045】以下、更に具体的な実験例について説明する。

【実験1】最初に比較実験を行った。まず、図3(a)に示すような形状の基体を製造した。出発原料として、 La_2O_3 、 CaCO_3 、および Mn_2O_3 の各粉末を使用した。各粉末の組成比率は、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ となるようにし、カルシウムの添加量 x を、表1に示すように変更した。表1に示す各基体について、所定量の出発原料を秤量し、混合した。この混合粉末を、コールドアイソスタティックプレス法により、 $1\text{tf}/\text{cm}^2$ の圧力で成形し、平板形状の成形体を作製した。この成形体を、大気中、 1500°C で15時間熱処理し、各組成の複合酸化物を合成した。

【0046】この合成体をトロンメルで8~12時間粉砕し、平均粒径2~6 μm の合成粉末を作製した。次に、この合成粉末に、水と、有機バインダーとしてのアクリル系バインダーを加え、混合し、水分40%のスラリーを調製し、スプレードライヤーで造粒した。その後、この造粒粉末と、増孔剤としてのアクリルパウダーとを乾式混合し、コールドアイソスタティックプレス法により、 $1\text{tf}/\text{cm}^2$ の圧力で成形して、外径20mm、内径10mmの有底円筒形状の成形体を製造し、この管状成形体を 1400°C ~ 1600°C で5時間焼成した。

【0047】ただし、各基体について、気孔率が約30%となるように、前述の焼成温度を調整した。また、各基体の気孔率は、それぞれ水置換法によって測定した。また、表1に示す各基体を、それぞれ乳鉢にて粉砕し、粉末法にてX線回折測定を行った。この結果、各基体の各回折パターンは、ほぼ同じであり、かつ単一相を示していた。

【0048】各基体について、JISR-1601に従い、四点曲げ強度を測定した。この測定結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

カルシウムの添加量 x	基体の強度 MPa	カルシウムの添加量 x	基体の強度 MPa
0.000	52.2	0.175	52.2
0.025	51.9	0.200	51.7
0.050	52.3	0.250	52.0
0.075	52.0	0.275	51.8
0.100	52.1	0.300	52.5
0.125	52.1	0.325	52.2
0.150	51.8	0.350	51.9

【0050】表1からわかるように、カルシウムの添加量と多孔質焼結体ないし基体の室温強度との間には、顕著な相関関係はないようである。

【0051】【実験2】

【試料の製造】本発明の製造方法に従って、前記した各基体の気孔内部に緻密質マトリックスを生成させ、本発明の実施例に係る複合材料からなる各試料を得た。ただし、緻密質マトリックスの材質は、 LaCrO_3 、 MgO とした。また、各基体の材質は、表1に示すものである。

【0052】この製造工程においては、図4に模式的に示すような電気化学的気相成長装置を使用した。真空チャンパー15内には、円筒形状の発熱体13と、支持台16とが設置されている。実験1で製造した各基体14の端面14dを、支持台16上に設置し、基体14を発熱体13の内側に設置した。基体14の有底部14cを上向きにした。配管18、19は、それぞれ図示しない真空ポンプに対して連結されており、この真空ポンプを動作させることによって、矢印E、Fのように真空チャンパー15内の空気を吸引し、この中の圧力を0.05mmHgまで減圧した。この際、配管18と19との間の配管20に弁21を設け、この弁21を調節することによって、基体14の内側および支持台16の内側16aの圧力が、基体14および支持台16の外側の圧力よりも、高くなるようにした。

【0053】次いで、アルゴンガスを配管12に矢印Cのように流した。水40%、酸素20%およびアルゴン40%からなる混合ガス（酸化性ガス）を、その酸素分圧を監視しながら、配管17を通して、矢印Dのように供給した。発熱体13を発熱させ、基体14を 1400°C に加熱した。この状態で、基体14の内側と外側との圧力差は、0.01~5mmHgであった。

【0054】配管12に流しているアルゴンガス（流速約200 $\text{cm}^3/\text{分}$ ）に対して、1.31 $\text{g}/\text{分}$ の LaBr_3 、0.83 $\text{g}/\text{分}$ の CrBr_3 、および0.14 $\text{g}/\text{分}$ の MgBr_2 を混合し、反応性ガスとした。この結果、酸化性ガスが、一方の表面14aから基体の気孔内に侵入し、基体14の内部の開気孔を透過して、基体14の内部でまずハロゲン化ガスと直接に化学的気相成長

反応し、上記の緻密質マトリックスを生成した。化学的気相成長反応の進行によって基体14内の気孔が閉塞すると、今度は気孔内部で電気化学的気相成長反応によって緻密質マトリックスの生成が進行する。この結果、基体14内の気孔が閉塞し、かつ基体14の他方の表面14bには、反応生成物からなる緻密質膜が生成した。この後各ガスの供給を停止し、得られた複合材料の温度を室温に低下させた。これによって、本発明の実施例に係る各試料を得た。

【0055】この反応生成物である $\text{LaCr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$ は、耐酸化性、耐熱性および耐還元性を備えたインターコネクター材料である。

【0056】(耐還元性の試験) 室温の水によって加湿した水素(1気圧)の雰囲気中に、各試料の他方の表面側(外側表面)を1000℃で曝露した。この外側表面をXRDで解析した。また、曝露する前の試料の外側表面についても、XRD(X線回折装置)で解析した。この結果、上記雰囲気中に曝露した試料と、曝露する前の試料との間で、変化は認められなかった。このように、各*

*試料共に、きわめて高い耐熱性、耐還元性を備えていた。

【0057】(電気伝導度の試験) 前記した各試料のうち、基体14の材質として $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ を使用した試料について、電気伝導度を測定したところ、 96 S/cm であった。これに対して、基体14の電気伝導度は 92 S/cm であり、 $\text{LaCr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$ 単体の電気伝導度は 11 S/cm であった。

【0058】(室温強度の測定) 前記した各試料について、それぞれ室温での四点曲げ強度を測定した。そして、各試料について、基体へのカルシウムの添加量、各試料の強度、基体14の平均線熱膨張率、緻密質マトリックスの平均線熱膨張率および両者の平均線熱膨張率の差を、表2に示す。また、基体14の平均線熱膨張率と、各試料の四点曲げ強度の関係を、図5のグラフに示す。

【0059】

【表2】

基体へのカルシウムの添加量x	複合材料の強度MPa	基体の線熱膨張率 $\times 10^{-6}/\text{K}$	マトリックスの線熱膨張率 $\times 10^{-6}/\text{K}$	線熱膨張率の差 $\times 10^{-6}/\text{K}$
0.000	72.5	9.80	10.6	-0.8
0.0250	74.9	10.0	10.6	-0.6
0.0500	76.7	10.1	10.6	-0.5
0.0750	78.0	10.2	10.6	-0.4
0.100	78.1	10.3	10.6	-0.3
0.125	76.9	10.5	10.6	-0.1
0.150	76.8	10.6	10.6	0.0
0.175	78.7	10.7	10.6	0.1
0.200	80.2	10.9	10.6	0.3
0.225	77.4	11.1	10.6	0.5
0.250	75.3	11.2	10.6	0.6
0.275	73.8	11.3	10.6	0.7
0.300	72.4	11.4	10.6	0.8
0.325	71.5	11.5	10.6	0.9
0.350	71.2	11.7	10.6	1.1

【0060】表1と表2とを比較するとわかるように、本発明によって製造した各試料の室温強度は、いずれも対応する基体14の室温強度よりもはるかに大きい。

【0061】更に、基体の平均熱膨張率と緻密質マトリックスの平均熱膨張率および複合材料の室温強度を比較すると、特に図5から明白なように、両者の平均熱膨張率が大き過ぎると試料の室温強度が低下すると共に、両者を一致させた場合にも、やはり試料の室温強度が低下していた。具体的には、両者の差を $0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$

以下、 $0.05 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以上とすると、試料の室温強度が特に顕著に向上した。この観点から見て、更に両者の差を $0.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下、 $0.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以上とすることが更に好ましい。

【0062】(発電実験) 上記の実験2と同様の方法に従い、図3(a)に示すような支持体6を製造した。ただし、空気電極材料としては、気孔率30%の $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ を使用した。気孔率30%の $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ の気孔内部に $\text{LaCr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$

13

を緻密質マトリックスとして充填し、インターコネクター7を製造した。この支持体6の上に、8モル%イットリア安定化ジルコニアからなる固体電解質膜8を形成し、この上にニッケル-ジルコニアサーメットからなる燃料電極膜9を形成して、図3(b)に示す有底円筒形状の単電池を製造した。

【0063】この単電池を使用し、その内側空間に酸素を供給し、その外側に水素ガスを供給し、単電池の温度を約1000℃に保持して発電をおこなったところ、正常に安定して発電が可能であった。

【0064】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、異種のセラミックス材料の各特性を適宜に選択し、引き出すことができるような、新たな複合材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、多孔質焼結体1を示す正面図であり、(b)は、多孔質焼結体1の気孔内に緻密質マトリックスを充填することによって得られた複合材料23を示す正面図であり、(c)は、複合材料23の内部の微細構造を模式的に示す断面図である。

【図2】(a)は、本発明の他の実施例に係る積層品24を示す正面図であり、(b)は、本発明の更に他の実

14

施例に係る積層品28を示す正面図である。

【図3】(a)は、固体電解質型燃料電池用の空気電極材料からなる支持体6上にインターコネクター7を形成した状態を示す正面図であり、(b)は、固体電解質型燃料電池の単電池の断面構造の一例を示す横断面図であり、(c)は、他の単電池の断面構造を示す横断面図である。

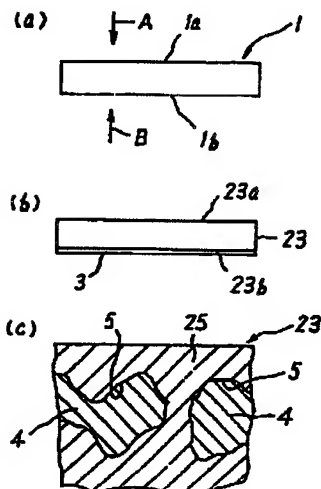
【図4】本発明の複合材料を製造するための電気化学的製造装置を示す模式図である。

10 【図5】複合材料の基体の平均熱膨張率と、複合材料の四点曲げ強度との関係を示すグラフである。

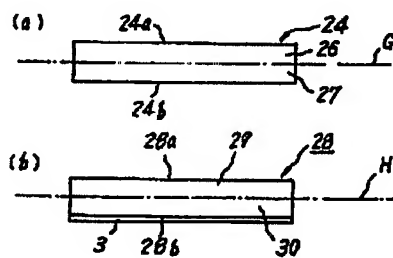
【符号の説明】

1、14 基体 1a 基体の一の方の側の表面 1
b 基体の他方の側の表面 3 緻密質膜 4 緻密質マトリックス 5 気孔
6 有底円筒形状の空気電極材料からなる支持体 7 支持体6上のインターコネクター 8 固体電解質膜 9 燃料電極膜 10 支持体31の空気電極部 11 支持体31を構成するインターコネクター 15 真空チャンバー 23 複合材料 26、30 複合材料からなる層 27、29 多孔質焼結体からなる層 A、D 酸化性ガスの供給方向 B、C 金属化合物のガスの供給方向

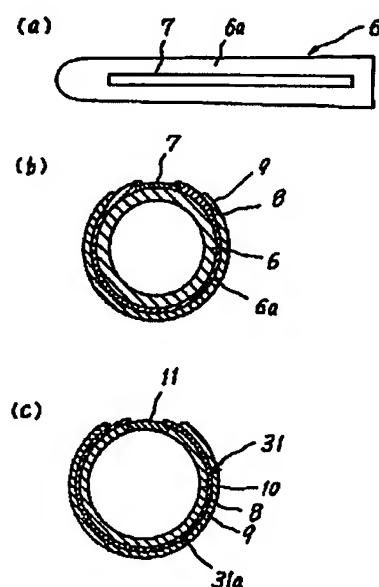
【図1】



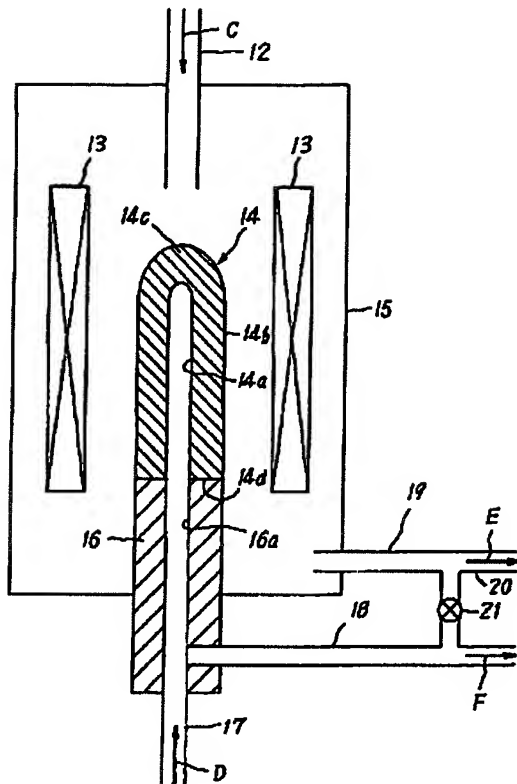
【図2】



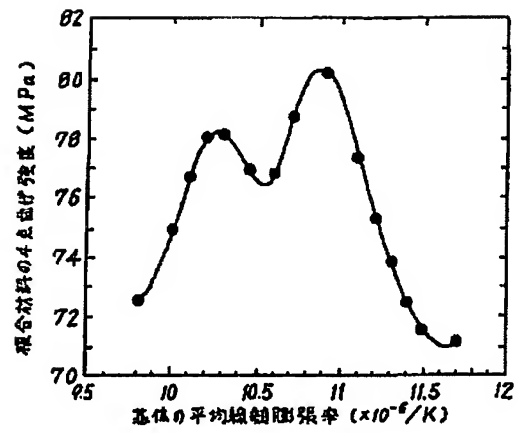
【図3】



【図4】



【図5】



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Composite material characterized by consisting of a base which consists of porous ceramics, and a substantia-compacta matrix with which it filled up in the pore of this base.

[Claim 2] Composite material according to claim 1 with which the difference of the average coefficients of linear thermal expansion of said base and the average coefficients of linear thermal expansion of said substantia-compacta matrix is characterized by being below $0.5 \times 10^{-6}/K$ more than $0.05 \times 10^{-6}/K$.

[Claim 3] Composite material according to claim 1 characterized by the electrical conductivity of said composite material being larger than the electrical conductivity of said base simple substance.

[Claim 4] Composite material according to claim 1 characterized by the electrical conductivity of said composite material being larger than the electrical conductivity of said substantia-compacta matrix simple substance.

[Claim 5] Composite material according to claim 1 characterized by equipping at least one side of said porous ceramics and said substantia-compacta matrix with reducibility-proof.

[Claim 6] Composite material according to claim 5 which said substantia-compacta matrix is equipped with reducibility-proof, and is characterized by forming in the front face of said composite material the substantia-compacta film which consists of the quality of the material of this substantia-compacta matrix.

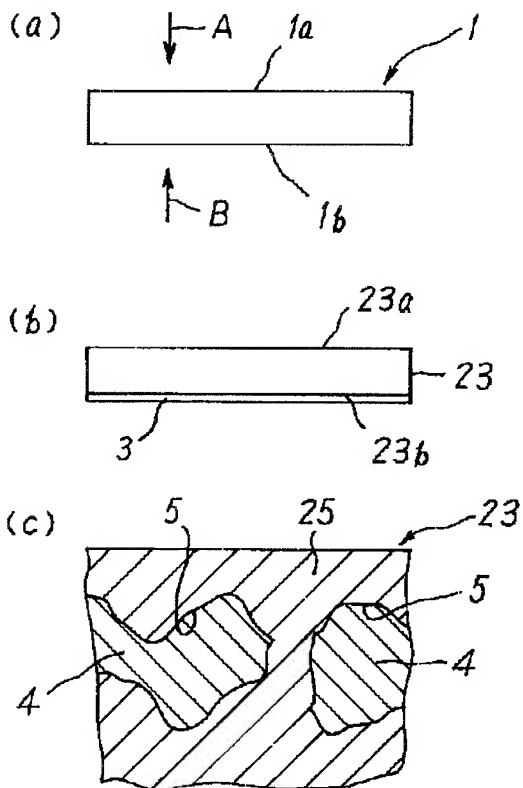
[Claim 7] Composite material according to claim 5 characterized by for said porous ceramics consisting of the quality of the material equipped with oxidation resistance and thermal resistance, and said substantia-compacta matrix consisting of the quality of the material equipped with oxidation resistance, thermal resistance, and reducibility-proof.

[Claim 8] Composite material according to claim 1 characterized by said composite material being the electrical connection member of a solid oxide fuel cell.

[Claim 9] The manufacture approach of composite material which supplies a oxidizing gas to one base side which consists of porous ceramics, supplies the gas of the metallic compounds which serve as a raw material of a substantia-compacta matrix at the another side side of said base, and is characterized by making said substantia-compacta matrix generate in the pore of this base by making said oxidizing gas and gas of said metallic compounds react within the pore of said base.

[Claim 10] The manufacture approach of a composite material according to claim 9 characterized by forming in the near front face of said another side of said base the substantia-compacta film which consists of the quality of the material of said substantia-compacta matrix after supplying a oxidizing gas to one base side which consists of porous ceramics, supplying the gas of the metallic compounds which serve as a raw material of said substantia-compacta matrix at the another side side of said base and making said substantia-compacta matrix generate in the pore of said base.

[Translation done.]



[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the composite material which can be especially used suitably in a solid oxide fuel cell etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order that 1000-degreeC may carry out operating at high temperatures of the solid oxide fuel cell (SOFC), electrode reaction is very active and does not need the precious metal catalyst of expensive platinum etc. at all, but polarization is small, and since output voltage is also comparatively high, an energy conversion efficiency is remarkably high compared with other fuel cells. Furthermore, since all structure material consists of solid-states, it is stable and long lasting. In the development project of SOFC, retrieval of a stable ingredient is important at an elevated temperature. As an ingredient of an air electrode, the lanthanum strontium composites, the lanthanum calcium composites, etc. are known.

[0003] Moreover, the electrical installation member for connecting cells mutually is required, and in the case of the so-called cylindrical cell, this is called interconnector (electric interconnect member), and, in the case of the cell of a monotonous mold, is called the separator (member which separates fuel gas and an oxidizing gas). This electrical connection member is the operating temperature (it usually amounts to about 1000 degrees C) of a solid oxide fuel cell, and since it is exposed to the both sides of an oxidizing gas and fuel gas (reducibility gas), it must be a substantia compacta so that thermal resistance, the oxidation resistance in an elevated temperature, and reducibility-proof may be demanded and an oxidizing gas and reducibility gas may not be mixed. As the quality of the material of an electrical connection member, although the nickel-chromium alloy is known, average coefficients of linear thermal expansion are considerably different between the quality of the material of a solid-electrolyte membrane, especially yttria stabilized zirconia. Moreover, lanthanum chromite (LaCrO_3) is known as ceramics until now. However, the point that electrical conductivity is low is a difficulty at the side by which especially lanthanum chromite is exposed to reducibility gas.

[0004] Then, the layer which consists of lanthanum chromite is arranged to a reducibility gas side, the layer which consists of a nickel-chromium alloy is arranged to an oxidizing gas side, and joining both is also proposed. However, the above trouble itself which exists in lanthanum chromite too is not solved. That is, the electrical conductivity was not able to be raised, holding the reducibility-proof of lanthanum chromite.

[0005] As a composite material of the ceramics, it is the purpose which raises the reinforcement of the ceramics and the method of raising the reinforcement of a substantia-compacta matrix is learned by making reinforcing materials, such as for example, a ceramic fiber and a whisker, contain in a substantia-compacta matrix, for example. However, in the above cases, such an approach is inapplicable. Moreover, although the various properties are usually also adjusted by mixing the ceramics of a different kind in the phase of a powder raw material, or making various kinds of little metallic elements contain in the raw material powder of the ceramics and adding the powder of various kinds of metallic element oxides also in the case of lanthanum chromite is performed, sufficient property is not necessarily acquired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering a new composite material which chooses suitably each property of a ceramic ingredient of a different kind, and can pull it out, and is offering the new manufacture approach for making a ceramic ingredient of a different kind compound-ize.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the composite material characterized by consisting of a base which consists of porous ceramics, and a substantia-compacta matrix with which it filled up in the pore of this base.

[0008] Moreover, this invention relates to the manufacture approach of composite material which supplies an oxidizing

gas to one base side which consists of porous ceramics, supplies the gas of the metallic compounds which serve as a raw material of a substantia-compacta matrix at the another side side of a base, and is characterized by making a substantia-compacta matrix generate in the pore of this base by making a oxidizing gas and the gas of metallic compounds react within the pore of a base.

[0009]

[Function] Although research that he raised that electrical conductivity, this invention person mainly maintaining the reducibility-proof of the above-mentioned lanthanum chromite was done, research on compound-izing of a ceramic ingredient was done in this process. Consequently, manufactured the porosity sintered compact of the ceramics first, subsequently to the interior of the open pore of this porosity sintered compact the substantia-compacta matrix was made to generate by electrochemical vapor growth (Electrochemical Vapor Deposition Method), and it succeeded in being filled up with this substantia-compacta matrix in pore.

[0010] In this way, as a result of investigating the various properties of the obtained composite material, the quality of the material of a porosity sintered compact and the quality of the material of a substantia-compacta matrix were equipped with each property which it has, respectively, and it became clear that a mechanical strength was a good new composite material.

[0011] For example, although this invention person made the interior of the pore of the base which consists of a porosity sintered compact of a lanthanum calcium comics night or a lanthanum strontium comics night generate the substantia-compacta matrix of lanthanum chromite, it became clear that the reinforcement of a base improved remarkably and the electrical conductivity of the composite material also improved by this more remarkably than a porosity sintered compact simple substance and the lanthanum chromite simple substance of the substantia compacta. Furthermore, it also became clear that composite material was equipped with endurance to reducibility gas in the elevated-temperature field.

[0012]

[Example] Although the composite material of this invention is equipped with room temperature reinforcement higher than a base simple substance, when the differences of the average coefficients of linear thermal expansion of a base and the average coefficients of linear thermal expansion of a substantia-compacta matrix are below $0.5 \times 10^{-6}/K$ more than $0.05 \times 10^{-6}/K$, it has become clear especially that room temperature reinforcement of composite material can be most made high. This reason is considered as follows.

[0013] By electrochemical vapor growth etc., in case the interior of the pore of a base is made to generate a substantia-compacta matrix, it becomes a remarkable elevated temperature and stress is not added between a substantia-compacta matrix and a base in this phase. However, in the phase of dropping the temperature of composite material after this, stress occurs among both according to the difference of the average coefficients of linear thermal expansion of a substantia-compacta matrix and a base. When the difference of both average coefficients of linear thermal expansion was large, the residual stress between both became large and the fall was looked at by room temperature reinforcement by this. For this reason, it is desirable to make the difference of both average coefficients of linear thermal expansion into below $0.5 \times 10^{-6}/K$.

[0014] However, when both average coefficients of linear thermal expansion were made to match with an unexpected thing nearly completely, it became clear that the room temperature reinforcement of composite material fell on the contrary. Although compressive stress will join the direction of a base or a matrix if it is the process of the aforementioned temperature reduction and a certain amount of average coefficients-of-linear-thermal-expansion difference exists between a base and a matrix, although this reason is not clear, to control propagation of a crack by the initial stage of crack initiation is considered by this compressive stress.

[0015] For this reason, it is desirable to carry out the average coefficients-of-linear-thermal-expansion difference between a base and a matrix to more than $0.05 \times 10^{-6}/K$. Furthermore, especially the thing for which both difference is set to $0.2 - .04 \times 10^{-6}/K$ is desirable.

[0016] Moreover, according to this invention, the electrical conductivity of composite material can be made larger than the electrical conductivity of a base simple substance.

[0017] Moreover, the electrical conductivity of composite material can be made larger than the electrical conductivity of a substantia-compacta matrix simple substance. A nuclear fusion reactor besides the electrical connection member of a solid oxide fuel cell mentioned later, the electrode of MHD power generation, etc. are especially important for such a property, when applying the composite material of this invention to the electric conduction components which need corrosion resistance.

[0018] Furthermore, fairly advanced endurance can be given also to composite material by choosing at least one side of porous ceramics and a substantia-compacta matrix from the quality of the material equipped with specific endurance.

Thus, if one side of a base and a substantia-compacta matrix is equipped with specific endurance according to this invention, also in composite material, the effectiveness is held considerably.

[0019] Especially as such endurance, oxidation resistance, reducibility-proof, the corrosion resistance over an acid, and the corrosion resistance over halogen system corrosive gas can be illustrated.

[0020] In this invention, further, while using the quality of the material of reducibility-proof as a substantia-compacta matrix, the substantia-compacta film which consists of the quality of the material of this substantia-compacta matrix can also be formed on the surface of composite material. Since the porous ceramics which constitute a base are not exposed to reducibility gas by this, the reducibility-proof of composite material can be raised further.

[0021] Here, porous ceramics can be formed according to the quality of the material equipped with oxidation resistance and thermal resistance. As such the quality of the material, it is NaCl mold oxide besides a lanthanum man guy night system multiple oxide which is mentioned later, corundum mold oxide, rutile mold oxide, and ReO_3 . Mold oxide, tungsten bronze mold oxide, and K_2NiF_4 Mold oxide, pyrochlore mold oxide, spinel mold oxide, and $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ Mold oxide can be illustrated. Moreover, a substantia-compacta matrix can be formed in this case according to the quality of the material equipped with oxidation resistance, thermal resistance, and reducibility-proof. As such the quality of the material, a zirconia (what was stabilized by calcium, Y, Sc, etc. is included) besides lanthanum chromite can be illustrated. According to this composite material, in addition to thermal resistance, the composite material which was equipped with the both sides of oxidation resistance and reducibility-proof, and was moreover equipped also with the electrical conductivity of a base can be offered.

[0022] Moreover, especially the composite material of this invention is suitable as an electrical connection member of a solid oxide fuel cell. However, in this application, electrical conductivity and thermal resistance are required for the both sides of a base and a substantia-compacta matrix, reducibility-proof is required for one side of a substantia-compacta matrix and a base at least, and oxidation resistance is required for another side at least.

[0023] Moreover, as a suitable approach for manufacturing the composite material of this invention, porous ceramics are manufactured first. And a substantia-compacta matrix is made to generate in the pore of a base by supplying a oxidizing gas to one base side which consists of porous ceramics, supplying the gas of the metallic compounds used as the raw material of a substantia-compacta matrix, and making a oxidizing gas and the gas of metallic compounds react to the another side side of a base within the pore of a base. This matrix generation reaction advances by the electrochemical vapor growth reaction fundamentally.

[0024] Under the present circumstances, after supplying a oxidizing gas to one base side, supplying the gas of a halogenation metal to the another side side of a base and making a substantia-compacta matrix generate in the pore of a base, the substantia-compacta film which consists of the quality of the material of a substantia-compacta matrix can be formed in the near front face of another side of a base. Generation of the matrix in the front face of this base also advances by the electrochemical vapor growth reaction fundamentally.

[0025] The presentation of the desirable multiple oxide which constitutes a base is explained. B site of this multiple oxide is occupied with manganese at least. A site of a multiple oxide is occupied by the metallic element more than a kind chosen from the group which consists of rare earth elements except a cerium, and an yttrium (preferably lanthanum), and one or more sorts of metallic elements chosen from the group which consists of calcium and strontium. In this presentation, the metal atom more than a kind further chosen from the group which consists of aluminum, cobalt, copper, magnesium, chromium, nickel, iron, titanium, and zinc can permute some manganese atoms of B site of a multiple oxide.

[0026] As for the porosity of a base, considering as 20 - 70% is desirable. If it is difficult to form a substantia-compacta matrix as this is less than 20% and this exceeds 70%, the contribution to the composite material of the base itself will become scarce, and formation of composite material will become difficult too. It is still more desirable to consider as 25 - 60% from such a viewpoint.

[0027] moreover, the composite material of this invention -- except for said manufacture approach carried out -- the aforementioned base -- CVI -- manufacturing is also considered by applying law (chemistry gaseous-phase penetration method).

[0028] The presentation of the desirable multiple oxide which constitutes a substantia-compacta matrix is explained. B site of this multiple oxide is occupied with chromium at least. A site of a multiple oxide is occupied by the metallic element more than a kind chosen from the group which consists of rare earth elements except a cerium, and an yttrium (preferably lanthanum), and one or more sorts of metallic elements chosen from the group which consists of calcium and strontium. In this presentation, the metal atom more than a kind further chosen from the group which consists of aluminum, cobalt, copper, magnesium, nickel, iron, titanium, and zinc can permute some manganese atoms of B site of a multiple oxide.

[0029] When using the composite material of this invention as an electrical connection member of a solid oxide fuel cell, near of the coefficient of thermal expansion of composite material must be carried out to coefficient of thermal expansion, such as a solid-electrolyte membrane and a fuel electrode layer.

[0030] And when this solid-electrolyte membrane is yttria stabilized zirconia, it is known that the average coefficients of linear thermal expansion between 25-degreeC-1000-degreeC are $10.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. In this case, it is desirable to set the average coefficients of linear thermal expansion of composite material to $9.02 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ - $11.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, and it is much more desirable to be referred to as $10.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ - $10.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. That is, generating of the crack which originates in the differential thermal expansion between the electrical connection members and solid-electrolyte membranes which consist of composite material by this can be prevented.

[0031] When using the composite material of this invention as an electrical connection member of a solid oxide fuel cell, especially the configuration of the gestalt of a cell or the stack of a cell is not limited. That is, the shape of a cylindrical shape and end both ends carried out [the end] opening carry out opening of the configuration of a cell, and the variant thing of versatility besides the shape of a closed-end cylindrical shape and the monotonous configuration where the other end was blockaded can be used for it. Moreover, the various conductors exposed to a oxidizing gas besides the so-called interconnector and a separator and reducibility gas as an electrical connection member are included.

[0032] Hereafter, this invention is further explained to a detail, referring to a drawing suitably. Drawing 1 (a) is the front view showing the porosity sintered compact 1 of a monotonous configuration. Predetermined reactant gas is supplied by using vapor growth equipment which is mentioned later as opposed to this porosity sintered compact 1. For example, toward one near surface 1a of the porosity sintered compact 1, a oxidizing gas is supplied like an arrow head A, and the gas of the halogenation metal used as the raw material of a substantia-compacta matrix is supplied like an arrow head B toward near surface 1b of another side of the porosity sintered compact 1.

[0033] And a substantia-compacta matrix is made to generate in the pore of the porosity sintered compact 1 in this example. Consequently, as shown in drawing 1 (b), the composite material 23 with which the interior of the pore of a base was filled up with the substantia-compacta matrix can be manufactured. In this example, further, also on surface 23b of another side of composite material 23, an electrochemical reaction is advanced and the substantia-compacta film 3 is formed. Such substantia-compacta film is not formed on one surface 23a of composite material 23. In the interior of this composite material 23, as shown in drawing 1 (c) as a typical sectional view, the substantia-compacta matrix 4 is filled up with and united with the interior of the pore 5 of a base 25.

[0034] Moreover, in the manufacture approach of this invention, the manufacture approach as shown below is employable. That is, a substantia-compacta matrix is made to generate in the pore of the porosity sintered compact 1. In this case, as shown in drawing 2 (a), a matrix generates one by one toward surface 24b of another side from one surface 24a of a laminate 24. Here, although the layer 26 which consists of composite material will generate in the direction of the surface 24a side in drawing 2 (a) if supply of the gas of the metallic compounds for matrices is suspended on the way, the layer 27 which consists of a porosity sintered compact remains in the direction of the surface 24b side. However, an alternate long and short dash line G shows a boundary with layers 26 and 27.

[0035] By such manufacture approach, the laminate of the layer which consists of composite material, and the layer which consists of a porosity sintered compact can be manufactured.

[0036] Moreover, the manufacture approach shown below is employable. That is, in case a substantia-compacta matrix is made to generate in the pore of the porosity sintered compact 1, the pressure of the gas of metallic compounds is made larger than the pressure of a oxidizing gas, and the gas of metallic compounds is circulated in a porosity sintered compact by this differential pressure. Under the present circumstances, only to the inside of a porosity sintered compact, for example, a center section, if this differential pressure is set up low, the gas of metallic compounds will hardly reach to one surface 1a of the porosity sintered compact 1, and it will not reach. Consequently, in the surface 1a side, the generation reaction of a matrix will not occur but a matrix generation reaction will advance one by one toward the surface 1b side of another side from the center section of the porosity sintered compact.

[0037] Consequently, as shown in drawing 2 (b), in the laminate 28 of a monotonous configuration, the substantia-compacta film does not exist on surface 28a of one of these, but the layer 29 which consists of a porosity sintered compact remains toward the center section of a laminate from the direction of the surface 28a side. Moreover, the layer 30 which consists of composite material of this invention generates toward surface 28b of another side from the center section of a laminate, and the substantia-compacta film 3 generates on surface 28b of another side further. However, an alternate long and short dash line H shows a boundary with layers 29 and 30.

[0038] The example which used the composite material of this invention as an electric interconnect member (interconnector) of a solid oxide fuel cell is explained referring to drawing 3. Drawing 3 (a) is the front view showing

the base material 6 of the so-called closed-end cylindrical shape-like cell. This base material 6 is the thing of a self-support mold in this example. The long and slender interconnector 7 is formed in the front face of a base material 6 so that it may extend linearly toward the die-length direction.

[0039] As shown in drawing 3 (b), on surface 6a of a base material 6, sequential formation of a solid-electrolyte membrane 8 and the fuel electrode layer 9 is carried out. In drawing 3 (b), with the drawing up side, there is a field in which the solid-electrolyte membrane 8 is not formed, and interconnector 7 is formed on surface 6a of a base material 6 in this field. Interconnector 7 and the solid-electrolyte membrane 8 of each other are stuck.

[0040] In order to form interconnector 7, by the approach mentioned above, an interconnector ingredient can be manufactured and this can be joined on a base material 6. Moreover, since it is the porous ceramics which consist of an air electrode material, after it manufactures a base material 6, except for the formation field of interconnector, the mask of the base material 6 is carried out among this base material 6, and according to an approach which was mentioned above, it supplies a oxidizing gas inside a base material 6, and supplies the gas of metallic compounds to the outside of a base material 6. Under the present circumstances, by making the pressure of a oxidizing gas slightly higher than the pressure of the gas of metallic compounds, the composite material of this invention can be made to be able to generate only near the outside front face of a base material 6, and this composite material can be used as interconnector.

[0041] As a solid-electrolyte membrane, although the yttria-stabilized-zirconia film is desirable, other quality of the materials can be used. A fuel electrode layer can be formed by the nickel-zirconia cermet, a cobalt-zirconia cermet, etc. Moreover, although a base material 6 functions also as an air electrode, and it can form an air electrode by lanthanum calcium chromite, a lanthanum strontium chromite, etc., the perovskite system multiple oxide still more generally illustrated as the quality of the material of the base mentioned above can be used for it.

[0042] Moreover, in the example shown in drawing 3 (c), sequential formation of a solid-electrolyte membrane 8 and the fuel electrode layer 9 is carried out on surface 31a of a base material 31. However, among base materials 31, although most is the air polar zone 10 which consists of an air electrode material which was mentioned above, in drawing 3 (c), the interconnector 11 which consists of composite material of this invention is formed, and the air polar zone 10 and interconnector 11 are continuing with the drawing up side. That is, the base material 31 consists of air polar zone 10 and an in TAKU nectar 11. The solid-electrolyte membrane 8 and the fuel electrode layer 9 are formed on the air polar zone 10, and the amount of [of a solid-electrolyte membrane 8] end has stuck to the edge of interconnector 11.

[0043] Here, although the cell as shown in drawing 3 (b) is well-known, in the cell of such a gestalt, the field in which interconnector 7 is formed among on the base material 6 which consists of an air electrode material did not contribute to the generation of electrical energy, but has contributed [as opposed to / only / electrical installation]. However, if interconnector 7 is directly formed on an air electrode material, loss of an electrical potential difference will occur with the electric resistance in the interior of an air electrode material and interconnector, and electric resistance [in / further / both interface].

[0044] On the other hand, as shown in drawing 3 (c), when the base material of a cell is constituted by unifying the air polar zone and interconnector, the electric resistance in the above mentioned interface is very low, and the internal resistance in interconnector 11 is smaller than total of the internal resistance in both air electrode 6 and interconnector 7. Therefore, in this invention, the internal resistance of a cell can be further decreased by forming the air polar zone and interconnector in one continuously. Of course, the configuration of such a base material can also be made into a monotonous configuration.

[0045] Hereafter, the still more concrete example of an experiment is explained.

[Experiment 1] Comparative experiments were conducted first. First, the base of a configuration as shown in drawing 3 (a) was manufactured. As a start raw material, they are La₂O₃ and CaCO₃. And Mn₃O₄ Each powder was used. The presentation ratio of each powder is La_{1-x}Ca_xMnO₃. It is made to become, and the addition x of calcium was changed as shown in Table 1. About each base shown in Table 1, weighing capacity of the start raw material of the specified quantity was carried out, and it mixed. It is this mixed powder by the cold isostatic press method 1 tf/cm² It fabricated by the pressure and the Plastic solid of a monotonous configuration was produced. This Plastic solid was heat-treated at 1500 degrees C among atmospheric air for 15 hours, and the multiple oxide of each presentation was compounded.

[0046] The trommel ground this synthetic body for 8 to 12 hours, and synthetic powder with a mean particle diameter of 2-6 micrometers was produced. Next, to this synthetic powder, the acrylic binder as an organic binder was added, it mixed with water, the slurry of 40% of moisture was prepared, and it corned with the spray dryer. Then, the acrylic powder as this end of agglomerated powder and a pore forming material is blended dryly, and it is 1 tf/cm² by the cold isostatic press method. It fabricated by the pressure, the Plastic solid of the shape of a closed-end cylindrical shape with

an outer diameter [of 20mm] and a bore of 10mm was manufactured, and this tubular Plastic solid was calcinated at 1400 degrees C - 1600 degrees C for 5 hours.

[0047] However, about each base, the above-mentioned burning temperature was adjusted so that porosity might become about 30%. Moreover, the porosity of each base was measured with the water substitution method, respectively. Moreover, the mortar ground each base shown in Table 1, respectively, and X diffraction measurement was performed with the powder method. Consequently, each diffraction pattern of each base is almost the same, and showed the single phase.

[0048] About each base, four point flexural strength was measured according to JISR-1601. This measurement result is shown in Table 1.

[0049]

[Table 1]

カルシウムの 添加量 x	基体の強度 MP a	カルシウムの 添加量 x	基体の強度 MP a
0. 0 0 0	5 2. 2	0. 1 7 5	5 2. 2
0. 0 2 5	5 1. 9	0. 2 0 0	5 1. 7
0. 0 5 0	5 2. 3	0. 2 5 0	5 2. 0
0. 0 7 5	5 2. 0	0. 2 7 5	5 1. 8
0. 1 0 0	5 2. 1	0. 3 0 0	5 2. 5
0. 1 2 5	5 2. 1	0. 3 2 5	5 2. 2
0. 1 5 0	5 1. 8	0. 3 5 0	5 1. 9

[0050] It seems that there is no remarkable correlation between the room temperature reinforcement of the addition of calcium, a porosity sintered compact, or a base as shown in Table 1.

[0051] [Experiment 2]

(Manufacture of a sample) The substantia-compacta matrix was made to generate inside the pore of each above mentioned base according to the manufacture approach of this invention, and each sample which consists of composite material concerning the example of this invention was obtained. However, the quality of the material of a substantia-compacta matrix is LaCr_{0.7}Mg_{0.3}O₃. It carried out. Moreover, the quality of the material of each base is shown in Table 1.

[0052] In this production process, electrochemical vapor growth equipment as typically shown in drawing 4 was used. In the vacuum chamber 15, the cylindrical shape-like heating element 13 and susceptor 16 are installed. 14d of end faces of each base 14 manufactured in the experiment 1 was installed on susceptor 16, and the base 14 was installed inside the heating element 13. Closed-end section 14c of a base 14 was turned upward. Piping 18 and 19 was connected to the vacuum pump which is not illustrated, respectively, by operating this vacuum pump, attracted the air in the vacuum chamber 15 like arrow heads E and F, and decompressed the pressure in this to 0.05mmHg(s). Under the present circumstances, it was made for the inside of a base 14 and the pressure of inside 16a of susceptor 16 to become high rather than the pressure of the outside of a base 14 and susceptor 16 by forming a valve 21 in the piping 20 between piping 18 and 19, and adjusting this valve 21.

[0053] Subsequently, argon gas was passed like an arrow head C for piping 12. The mixed gas (oxidizing gas) which consists of 40% [of water], 20% [of oxygen], and argon 40% was supplied like an arrow head D through piping 17, supervising the oxygen tension. The heating element 13 was made to generate heat and the base 14 was heated at 1400 degrees C. In this condition, the differential pressure of the inside of a base 14 and an outside was 0.01 - 5mmHg.

[0054] the argon gas (a part for about 200cm³ of rates of flow/) currently passed for piping 12 -- receiving -- 1.31gLaBr₃ for /, and 0.83gCrBr₃ for /And 0.14gMgBr₂ for /It mixed and considered as reactant gas. Consequently, the oxidizing gas invaded in the pore of a base from one surface 14a, penetrated the open pore inside a base 14, carried out the chemical vapor growth reaction halogenation gas and directly first inside the base 14, and generated the above-mentioned substantia-compacta matrix. If the pore in a base 14 blockades by advance of a chemical vapor growth reaction, generation of a substantia-compacta matrix will advance by the electrochemical vapor growth reaction inside pore shortly. Consequently, the substantia-compacta film which the pore in a base 14 blockades and is set to surface 14b of another side of a base 14 from a resultant generated. Supply of each gas was suspended after this and the temperature of the obtained composite material was reduced to the room temperature. By this, each sample concerning the example of this invention was obtained.

[0055] LaCr0.7 Mg 0.3O3 which is this resultant It is the interconnector ingredient equipped with oxidation resistance, thermal resistance, and reducibility-proof.

[0056] (Trial of reducibility-proof) Into the ambient atmosphere of the hydrogen (one atmospheric pressure) humidified with the water of a room temperature, the front-face side (outside front face) of another side of each sample was exposed at 1000 degrees C. This outside front face was analyzed by XRD. Moreover, it analyzed by XRD (X-ray diffractometer) also about the outside front face of the sample before being exposed. Consequently, change was not accepted between the sample exposed to the above-mentioned ambient atmosphere, and the sample before being exposed. Thus, it had thermal resistance with each very high sample, and reducibility-proof.

[0057] (Trial of electrical conductivity) It is La0.8 Sr0.2 MnO3 as the quality of the material of the base 14 among each above mentioned sample. It was 96 S/cm when electrical conductivity was measured about the used sample. On the other hand, the electrical conductivity of a base 14 is 92 S/cm, and is LaCr0.7 Mg 0.3O3. The electrical conductivity of a simple substance was 11 S/cm.

[0058] (Measurement of room temperature reinforcement) About each above mentioned sample, the four point flexural strength in a room temperature was measured, respectively. And the difference of the addition the calcium's to a base, the reinforcement each sample's, the average coefficients of linear thermal expansion a base's 14, the average coefficients of linear thermal expansion a substantia-compacta matrix's, and both average coefficients of linear thermal expansion is shown in Table 2 about each sample. Moreover, the average coefficients of linear thermal expansion of a base 14 and the relation of the four point flexural strength of each sample are shown in the graph of drawing 5.

[0059]

[Table 2]

基体へのカルシウムの添加量 x	複合材料の強度 MPa	基体の線熱膨張率 $\times 10^{-6}/K$	マトリックスの線熱膨張率 $\times 10^{-6}/K$	線熱膨張率の差 $\times 10^{-6}/K$
0. 0 0 0	7 2. 5	9. 8 0	1 0. 6	- 0. 8
0. 0 2 5 0	7 4. 9	1 0. 0	1 0. 6	- 0. 6
0. 0 5 0 0	7 6. 7	1 0. 1	1 0. 6	- 0. 5
0. 0 7 5 0	7 8. 0	1 0. 2	1 0. 6	- 0. 4
0. 1 0 0	7 8. 1	1 0. 3	1 0. 6	- 0. 3
0. 1 2 5	7 6. 9	1 0. 5	1 0. 6	- 0. 1
0. 1 5 0	7 6. 8	1 0. 6	1 0. 6	0. 0
0. 1 7 5	7 8. 7	1 0. 7	1 0. 6	0. 1
0. 2 0 0	8 0. 2	1 0. 9	1 0. 6	0. 3
0. 2 2 5	7 7. 4	1 1. 1	1 0. 6	0. 5
0. 2 5 0	7 5. 3	1 1. 2	1 0. 6	0. 6
0. 2 7 5	7 3. 8	1 1. 3	1 0. 6	0. 7
0. 3 0 0	7 2. 4	1 1. 4	1 0. 6	0. 8
0. 3 2 5	7 1. 5	1 1. 5	1 0. 6	0. 9
0. 3 5 0	7 1. 2	1 1. 7	1 0. 6	1. 1

[0060] Each room temperature reinforcement of each sample manufactured by this invention is farther [than the room temperature reinforcement of the corresponding base 14] large so that it may turn out that Table 1 is compared with Table 2.

[0061] Furthermore, while the room temperature reinforcement of a sample fell when both average coefficient of thermal expansion was too large so that clearly especially from drawing 5, when the average coefficient of thermal expansion of a base, the average coefficient of thermal expansion of a substantia-compacta matrix, and the room temperature reinforcement of composite material were measured, also when both were made in agreement, the room temperature reinforcement of a sample was falling too. When both difference was carried out to more than $0.05 \times 10^{-6}/K$ below $0.5 \times 10^{-6}/K$, specifically, the room temperature reinforcement of a sample improved notably especially. It is still more desirable to see from this viewpoint and to carry out both difference to more than $0.2 \times 10^{-6}/K$ below $0.4 \times 10^{-6}/K$

further.

[0062] (Generation-of-electrical-energy experiment) According to the same approach as the above-mentioned experiment 2, the base material 6 as shown in drawing 3 (a) was manufactured. However, as an air electrode material, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ of 30% of porosity was used. $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ of 30% of porosity It is $\text{LaCr}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$ to the interior of pore. It was filled up as a substantia-compacta matrix and interconnector 7 was manufactured. On this base material 6, the solid-electrolyte membrane 8 which consists of 8 mol % yttria stabilized zirconia was formed, the fuel electrode layer 9 which consists of a nickel-zirconia cermet was formed on this, and the cell of the shape of a closed-end cylindrical shape shown in drawing 3 (b) was manufactured.

[0063] When used this cell, oxygen was supplied to that inside space, and hydrogen gas was supplied to that outside and having been generated electricity by holding the temperature of a cell at about 1000 degrees C, it was stabilized normally and was able to generate electricity.

[0064]

[Effect of the Invention] As stated above, according to this invention, each property of a ceramic ingredient of a different kind can be chosen suitably, and a new composite material which can be pulled out can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) is the front view showing the porosity sintered compact 1, (b) is the front view showing the composite material 23 obtained by being filled up with a substantia-compacta matrix in the pore of the porosity sintered compact 1, and (c) is the sectional view showing the fine structure inside composite material 23 typically.

[Drawing 2] (a) is the front view showing the laminate 24 concerning other examples of this invention, and (b) is the front view showing the laminate 28 concerning the example of further others of this invention.

[Drawing 3] (a) is the front view showing the condition of having formed interconnector 7 on the base material 6 which consists of an air electrode material for solid oxide fuel cells, (b) is the cross-sectional view showing an example of the cross-section structure of the cell of a solid oxide fuel cell, and (c) is the cross-sectional view showing the cross-section structure of other cells.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing the electrochemical manufacturing installation for manufacturing the composite material of this invention.

[Drawing 5] It is the graph which shows the relation between the average coefficient of thermal expansion of the base of composite material, and the four point flexural strength of composite material.

[Description of Notations]

1 14 Base 1a One near front face of a base 1b Near front face of another side of a base 3 Substantia-compacta film 4 Substantia-compacta matrix 5 Pore 6 Interconnector 15 Vacuum Chamber 23 Composite Material Which Constitutes Base Material Base Material 31 Which Consists of a Closed-end Cylindrical Shape-like Air Electrode Material 7 Interconnector on Base Material 6 8 Solid-electrolyte Membrane 9 Fuel Electrode Layer 10 Air Polar Zone of Base Material 31 11 Layer Which Consists of 26 and 30 Composite Material Layer A Which Consists of 27 and a 29 Porosity Sintered Compact, Supply Direction B of D Oxidizing Gas, the Supply Direction of Gas of C Metallic Compounds

[Translation done.]

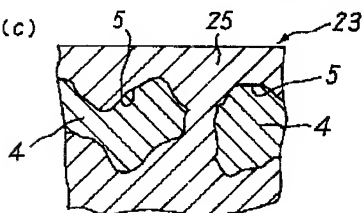
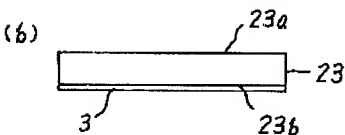
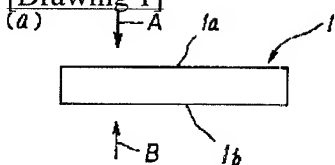
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

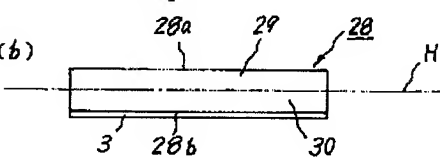
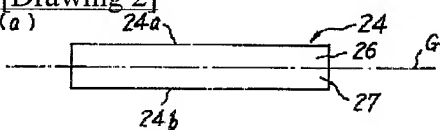
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

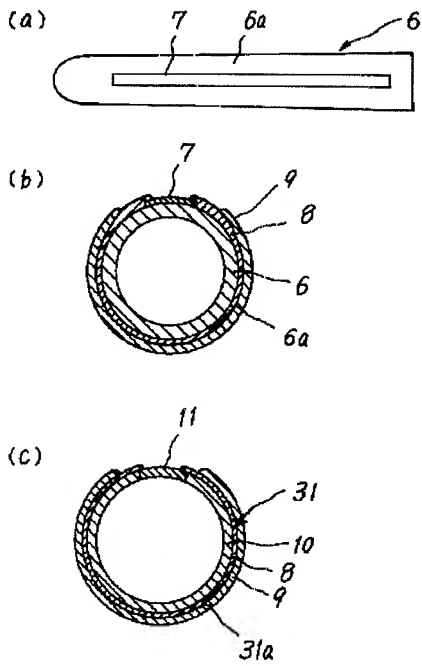
[Drawing 1]



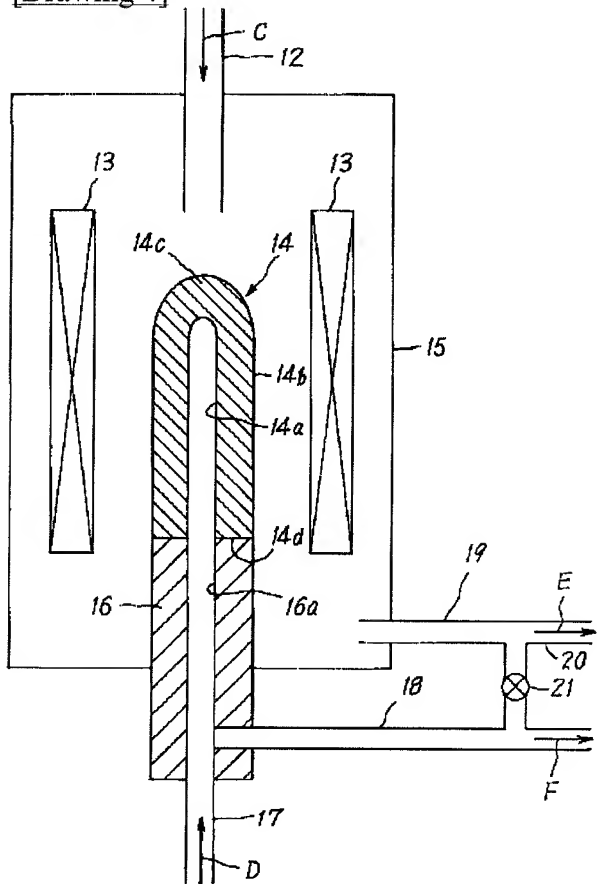
[Drawing 2]



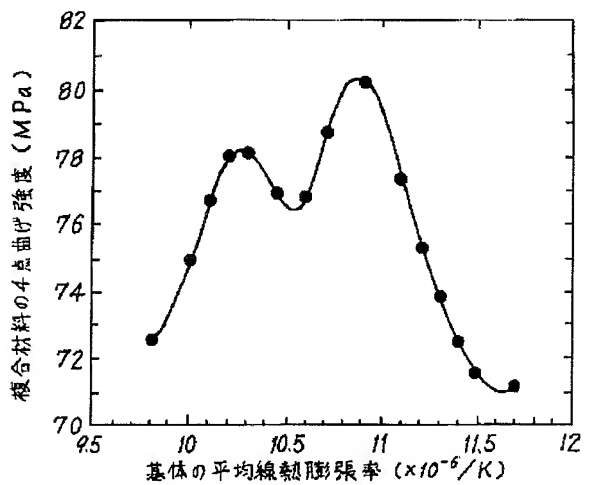
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]